

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 499 023**

51 Int. Cl.:

C11D 1/02 (2006.01)

C11D 3/08 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2009 E 09722712 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2252676**

54 Título: **Productos de agentes de lavado o limpieza secados por pulverización**

30 Prioridad:

19.03.2008 DE 102008015110

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.09.2014

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**ORLICH, BERNHARD;
HAMMELSTEIN, STEFAN;
DREJA, MICHAEL;
SCHNEPP-HENTRICH, KATHRIN y
KRAUS, INGRID**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 499 023 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Productos de agentes de lavado o limpieza secados por pulverización

5 La presente invención se refiere a un producto específico de secado por pulverización, que comprende silicato o silicatos, tensioactivo o tensioactivos, material de soporte. Además se refiere a agentes de lavado o limpieza que comprenden un producto de secado por pulverización de este tipo.

10 El secado por pulverización, en muchas de las tecnologías importantes tales como, por ejemplo, la tecnología de los alimentos y la biotecnología, es uno de los tipos más importantes de secado por convección de sustancias particularmente sensibles a temperatura y ha dado buen resultado en reiteradas ocasiones en relación con la producción de los más diversos artículos, tales como, por ejemplo, leche en polvo, café instantáneo o preparaciones farmacéuticas.

15 En particular, el secado por pulverización es un procedimiento bien establecido en la producción de agentes de lavado en forma de polvo. A pesar de que en la producción moderna de agentes de lavado el secado por pulverización ha sido desplazado por otras tecnologías, tales como, en particular, tecnologías de mezcla y extrusión, continúa existiendo una necesidad muy grande, en particular en la industria de los agentes de lavado y limpieza, de productos adecuados de secado por pulverización, véase el documento US 4 075 117.

20 Una característica de calidad particularmente importante de productos de secado por pulverización es la estabilidad de grano. Si la misma no queda garantizada suficientemente, pueden producirse considerables problemas durante el procesamiento posterior de los productos de secado por pulverización y también durante el almacenamiento de los productos de secado por pulverización.

25 Ante este trasfondo, el objetivo de la presente invención era facilitar un producto de secado por pulverización que se caracterizase por una buena estabilidad de grano.

30 Sorprendentemente, se encontró que este objetivo se resuelve por el objeto de la invención, en concreto un producto de secado por pulverización que comprende silicato o silicatos, tensioactivo o tensioactivos, material de soporte, conteniendo el producto de secado por pulverización

35 a) ≤ 5 % en peso de copolímeros de policarboxilato solubles en agua, en particular copolímeros a base de ácido acrílico y ácido maleico
 b) > 7 % en peso de silicatos,
 c) < 15 % en peso de tensioactivo aniónico,

40 así como del 0,01 al 5 % en peso de homopolímeros de policarboxilato solubles en agua, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización.

45 Este producto de secado por pulverización se caracteriza, en particular, de forma ventajosa por que presenta, incluso con ligeros pesos aparentes, un contenido reducido de copolímero de policarboxilato y un contenido reducido de tensioactivo aniónico, una estabilidad de grano sorprendentemente buena. Otras ventajas de este producto de secado por pulverización radican en una solubilidad en agua muy buena, en su estabilidad en almacenamiento, así como sus buenas propiedades de flujo.

50 Se puede garantizar de forma particularmente adecuada la estabilidad de grano sorprendentemente buena de forma ventajosa cuando el contenido de copolímero de policarboxilato está reducido adicionalmente, es decir, cuando ventajosamente es del 0,01 a ≤ 3 % en peso, preferentemente ≤ 1 % en peso, más ventajosamente $\leq 0,5$ % en peso, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización y, en particular, cuando no está contenido ningún copolímero de policarboxilato soluble en agua en absoluto. Esto se corresponde con una forma de realización preferente de la invención.

55 Son copolímeros de policarboxilato adecuados, en particular, aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico, por ejemplo copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Por norma general, las masas moleculares relativas se encuentran en el intervalo de 500 a 10000 g/mol, preferentemente de 2000 a 6000 g/mol y, de forma particularmente preferente, de 3000 a 5000 g/mol. En el caso de estas masas molares se trata, en el sentido del presente documento, de masas molares promedio en peso M_w de la respectiva forma de ácido que se han determinado fundamentalmente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), habiéndose empleado un detector de UV. A este respecto, la medición se realizó frente a un patrón externo de ácido poliacrílico que proporciona, a causa de su relación estructural con los polímeros examinados, valores realistas del peso molar. Estas indicaciones difieren claramente de las indicaciones de peso molar en las que se emplean ácidos poliestirenosulfónicos como patrón. Las masas molares medidas frente a ácidos poliestirenosulfónicos por norma general son claramente mayores que las masas molares indicadas en el presente documento.

Existe otra forma de realización preferente de la invención cuando el producto de secado por pulverización contiene el 8-30 % en peso, preferentemente el 8-25 % en peso, ventajosamente el 8-15 % en peso de silicato o silicatos. En particular es adecuado el 10-12 % en peso de silicato o silicatos en el producto de secado por pulverización, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización. Los productos correspondientes muestran las ventajas que se han mencionado anteriormente de forma particularmente clara.

Como silicatos se pueden emplear las sales, en particular las sales de metal alcalino, de los diferentes ácidos silícicos. Son particularmente adecuados silicatos de sodio, preferentemente silicatos de sodio amorfos, por ejemplo, silicato de sodio amorfo con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1 : 2 a 1 : 3,3. En particular puede estar contenido silicato soluble como silicato. Esto se corresponde con una forma de realización preferente de la invención.

Como ya se ha representado, el producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención se caracteriza, ventajosamente, por que presenta una estabilidad de grano sorprendentemente buena a pesar del contenido reducido de tensioactivo aniónico. Un posible límite inferior del contenido de tensioactivo aniónico del producto de secado por pulverización se puede encontrar, por ejemplo, en el 0,01 % en peso, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización. Cuando el producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención contiene tensioactivo aniónico, que comprende ventajosamente alquilbencenosulfonato, tal como, preferentemente, alquilbencenosulfonato lineal (LAS), ventajosamente en cantidades del 0,01-14 % en peso, de forma más ventajosa del 3-13 % en peso, en particular en cantidades del 5-12 % en peso, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización, entonces existe una forma de realización preferente de la invención.

Tal como ya se ha descrito, se puede garantizar una estabilidad de grano sorprendentemente buena a pesar de que el contenido de copolímero de policarboxilato está sustancialmente reducido.

Ventajosamente puede estar reducida también la parte de homopolímeros (solubles en agua) de policarboxilato. Un producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención que contiene el 0,01-5 % en peso de homopolímeros de policarboxilato (solubles en agua), tal como en particular homopolímeros a base de ácido acrílico, ventajosamente del 0,01 % en peso a < 3 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso de homopolímeros de policarboxilato (solubles en agua), se corresponde por tanto con una forma de realización preferente de la invención. La indicación de % en peso se refiere a todo el producto de secado por pulverización.

Son homopolímeros de policarboxilato adecuados, por ejemplo, las sales de sodio del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 10000 g/mol, preferentemente de 2000 a 6000 g/mol y en particular de 3000 a 5000 g/mol. También en el caso de estas masas molares se trata, en el sentido del presente documento, de masas molares promedio en peso Mw de la respectiva forma de ácido, que se han determinado fundamentalmente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), habiéndose empleado un detector de UV, tal como se ha descrito anteriormente.

Como materiales de soporte se consideran para el producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención, en particular, aquellos que están seleccionados de carbonatos, sulfatos, zeolita, tripilfosfato de sodio y/o cloruros. Son carbonatos que se pueden emplear preferentemente los carbonatos de metal alcalino tales como, por ejemplo, en particular carbonato de sodio o, por ejemplo, hidrogenocarbonato de sodio, prefiriéndose en particular el carbonato de sodio. Son sulfatos particularmente preferentes los sulfatos de metal alcalino tales como, por ejemplo, sulfato de sodio, pero también los sulfatos de metal alcalinotérreos tales como, por ejemplo, sulfato de magnesio. Son cloruros particularmente preferentes en particular los cloruros de metal alcalino tales como, preferentemente, el cloruro de sodio.

Cuando el contenido de metal de soporte en el producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención es del 5-90 % en peso, preferentemente > 50 % en peso, en particular > 60 % en peso, en relación con todo el producto de secado por pulverización, entonces existe una forma de realización preferente de la invención.

Ventajosamente, el producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención contiene también complejantes tales como, en particular, fosfonato, por ejemplo, en cantidades de $\geq 0,01$ % en peso al 3 % en peso, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización. Esto se corresponde con una forma de realización preferente de la invención. Se pueden emplear también otros complejantes útiles en agentes de lavado o limpieza.

También se ha visto que la presencia de éter de celulosa y/o sus sales en el producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención puede contribuir asimismo de forma ventajosa a una mejora adicional de la estabilidad de grano. Si el producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención contiene, por tanto, éter de celulosa y/o sus sales tales como, en particular, carboximetilcelulosa, por ejemplo, en cantidades de $\geq 0,01$ % en peso al 3 % en peso, entonces esto se corresponde con una forma de realización preferente de la invención.

El producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención presenta, ventajosamente, un peso aparente de ≤ 500 g/l, en particular el peso aparente se encuentra en el intervalo de 400-500 g/l.

El producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención se puede emplear ya como agente de lavado o limpieza independiente.

5 Igualmente es posible mezclar o combinar el producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención con otros componentes. En particular, es posible añadir mediante mezcla posteriormente al producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención constituyentes termolábiles tales como, por ejemplo, blanqueadores o perfumes.

10 Por tanto, otro objeto de la invención es un agente de lavado o limpieza que contiene un producto de secado por pulverización de acuerdo con la invención.

Más adelante se describen con más detalle posibles ingredientes que pueden estar contenidos preferentemente en un agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención.

15 Además se desvela un procedimiento de secado por pulverización en el que se emplea una suspensión acuosa que contiene

20 del 4 al 12 % en peso de silicato o silicatos,
del 5 al 12 % en peso de tensioactivo aniónico, en particular LAS,
del 40 al 60 % en peso de material de soporte, en particular carbonato de sodio y/o sulfato,
del 20 al 60 % en peso de agua así como
menos del 2 % en peso de copolímeros de policarboxilato,
el % en peso en relación con toda la suspensión acuosa.

25 El secado por pulverización como tal se puede efectuar según los procedimientos habituales para la preparación de agentes de lavado o limpieza en forma de polvo. La primera etapa de un procedimiento habitual de secado por pulverización en el caso general es la preparación de una suspensión (pasta líquida (slurry)) acuosa de los ingredientes de agente de lavado a secar por pulverización que, en las condiciones del secado por pulverización, ventajosamente ni se volatilizan ni se descomponen. Esta pasta líquida comprende por norma general tensioactivos, sustancias ayudantes y habitualmente agentes de ajuste. A continuación se transporta la pasta líquida a través de bombas a la torre de pulverización y se pulveriza a través de toberas situadas en la cabeza de la torre. A este respecto, el aire caliente ascendente seca con una temperatura de, preferentemente, 200 a 350 °C la pasta líquida y evapora el agua adherida. En la salida de la torre (temperatura preferentemente 80-120 °C) entonces se producen polvos finos secados.

35 Un problema general en el secado por pulverización radica en que las velocidades de paso demasiado elevadas pueden conducir a formación de estelas y explosiones de polvo. Otra ventaja de la presente invención ahora radica en que, en el caso de acuerdo con la invención, se puede continuar aumentando el rendimiento de la torre de pulverización, es decir, la velocidad de paso, sin que resulten los efectos desventajosos indicados.

40 Otra ventaja radica en que el procedimiento posibilita obtener productos de secado por pulverización reducidos en tensioactivos y reducidos en polímeros que presentan una estabilidad de grano muy buena sin tener que ajustar pesos aparentes muy elevados.

45 Esto es particularmente ventajoso debido a que una cantidad creciente de consumidores tiene el deseo de poder actuar de forma más individual en la dosificación de agentes de lavado o limpieza. Pero si ahora el agente de lavado o limpieza está muy concentrado, entonces la libertad de dosificación del consumidor, a causa de la escasa cantidad del agente a dosificar, está más limitada que en el caso de los agentes menos concentrados. El consumidor, por tanto, demanda cada vez con mayor frecuencia agentes de lavado o limpieza en polvo con un peso aparente reducido que, a pesar de esto, han de tener una buena estabilidad de grano. Este deseo se satisface con un procedimiento para la producción de agentes de lavado o limpieza en polvo con un peso aparente en el ámbito de ≤ 500 g/l por secado por pulverización de una suspensión acuosa que contiene

55 del 4 al 12 % en peso de silicato o silicatos,
del 5 al 12 % en peso de tensioactivo aniónico, en particular LAS,
del 40 al 60 % en peso de material de soporte, en particular carbonato de sodio y/o sulfato,
del 20 al 60 % en peso de agua así como
menos del 2 % en peso de copolímeros de policarboxilato,
el % en peso en relación con toda la suspensión acuosa.

60 Además, se desvela el uso del 4 % en peso al 12 % en peso de silicato o silicatos en suspensiones acuosas a secar por pulverización para mejorar la estabilidad de grano del producto de secado por pulverización, el % en peso en relación con toda la suspensión acuosa.

65 En la expresión de los agentes de lavado o limpieza en el sentido de la presente invención se incluyen, en particular,

- a) los agentes de lavado de material textil,
- b) los agentes de tratamiento posterior de material textil (tales como, por ejemplo, suavizantes) así como
- c) los agentes de limpieza tales como, en particular, limpiadores para superficies duras (tales como, preferentemente, detergentes para el lavado a máquina de la vajilla) así como los coadyuvantes de limpieza.

Los agentes de lavado o limpieza de acuerdo con la invención pueden estar envasados, por ejemplo, también en saquitos de porciones o bolsas de porciones (pouches) (que preferentemente se disgregan por sí mismas), en particular también en bolsas multicámara. Los agentes de lavado o limpieza de acuerdo con la invención pueden estar presentes también como pastillas, en particular pastillas multiestrato.

A los agentes de lavado o limpieza comprendidos por la invención pertenecen, en particular:

- (a) agentes de lavado multiuso (que contienen, preferentemente, blanqueadores, agentes de aclaramiento óptico, enzimas, etc.)
- (b) agentes de lavado de color (que contienen, preferentemente, inhibidores de decoloración, celulasas, etc.)
- (c) agentes de lavado suaves (preferentemente de menor alcalinidad),
- (d) agentes de lavado "2 in 1" (es decir, agente de lavado con suavizante)
- (e) agentes de lavado especiales, tales como por ejemplo en particular

- i) agentes de lavado de lana (preferentemente de pH neutro)
- ii) agentes de lavado de cortinas,
- iii) agentes de lavado para el lavado a mano,
- iv) agentes de lavado con utilidad adicional, tales como preferentemente

- agentes de lavado con absorbedor de olor,
- agentes de lavado con protección UV,
- agentes de lavado para la higiene,
- agentes de lavado de planchado fácil,
- agentes de lavado especiales para ropa negra o blanca,
- agentes de lavado delicado que contienen, preferentemente, sustancias acondicionadoras tales como, por ejemplo, aceite de almendra, extracto de *Aloe vera*, etc,
- agentes de lavado intenso en cuanto a olor o aroma.

Un agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención contiene tensioactivos. Se prefiere en particular cuando el agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención contiene tensioactivos aniónicos, no iónicos y/o catiónicos, en particular una mezcla de tensioactivos aniónicos y no iónicos, conteniendo todo el agente preferentemente del 0,1 % en peso al 50 % en peso, en particular del 10 % en peso al 40 % en peso de tensioactivo. Esto se corresponde con una forma de realización preferente de la invención y posibilita rendimientos óptimos de limpieza.

Es particularmente adecuado cuando el agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención contiene alquilbencenosulfonato, preferentemente alquilbencenosulfonato lineal (LAS), ventajosamente en cantidades del 0,1-25 % en peso, más ventajosamente del 1-20 % en peso, en particular en cantidades del 5-15 % en peso en relación con todo el agente. Esto se corresponde con una forma de realización preferente de la invención y posibilita rendimientos de limpieza muy particularmente ventajosos.

Son tensioactivos aniónicos particularmente adecuados además los sulfatos de alquilo, en particular los sulfatos de alcohol graso (FAS), por ejemplo, sulfato de alcohol graso C₁₂-C₁₈. Preferentemente se pueden emplear sulfatos de alquilo C₈-C₁₆, son particularmente preferentes sulfato de alquilo C₁₃ así como sulfato de alquilo C₁₃₋₁₅ y sulfato de alquilo C₁₃₋₁₇, ventajosamente sulfato de alquilo C₁₃₋₁₇ ramificado, en particular con ramificación de alquilo. Se derivan sulfatos de alcohol graso particularmente adecuados del alcohol laurílico y miristílico, por tanto son sulfatos de alcohol graso con 12 o 14 átomos de carbono. Los tipos de FAS de cadena larga (C₁₆ a C₁₈) son muy adecuados para el lavado a mayores temperaturas. Son particularmente preferentes los sulfatos de alquilo que presentan un menor punto de Krafft, preferentemente con un punto de Krafft menor de 45, 40, 30 o 20 °C. El punto de Krafft es la denominación de la temperatura a la que aumenta intensamente la solubilidad de tensioactivos como consecuencia de la formación de micelas. El punto de Krafft es un punto triple en el que se encuentran en equilibrio el cuerpo sólido o cristales hidratados del tensioactivo con sus monómeros (hidratados) disueltos y micelas. El punto de Krafft se determina a través de una medición de opacidad de acuerdo con DIN EN 13955: 2003-03.

Cuando el agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención contiene sulfato de alquilo, en particular sulfato de alcohol graso C₁₂-C₁₈, ventajosamente en cantidades del 0,1-25 % en peso, más ventajosamente del 1-20 % en peso, en particular en cantidades del 5-15 % en peso en relación con todo el agente, entonces existe una forma de realización preferente de la invención.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados que también se pueden emplear son, por ejemplo, alcanosulfonatos (por

ejemplo, alcanosulfonato C13-C18 secundario), metilestersulfonatos (por ejemplo, α -metilestersulfonato C12-C18) y α -olefinsulfonatos (por ejemplo, α -olefinsulfonato C14-C18) y alquilestersulfatos (por ejemplo, 2EO-etersulfato de alcohol graso-C12-C14) y/o jabones. Otros tensioactivos aniónicos adecuados se describen todavía más adelante. Pero son particularmente adecuados FAS y/o LAS.

Los tensioactivos aniónicos, incluyendo los jabones, pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio y como sales solubles de bases orgánicas tales como mono-, di- o trietanolamina. Preferentemente, los tensioactivos aniónicos están presentes en forma de sus sales de sodio o potasio, en particular en forma de las sales de sodio.

Cuando el agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención comprende tensioactivo no iónico, en particular alcohol graso alcoxilado, en particular en cantidades del 0,01-30 % en peso, en relación con todo el agente, entonces a su vez existe una forma de realización preferente de la invención, siendo muy particularmente preferente el empleo combinado de alquilbencenosulfonato con tensioactivo no iónico.

Son tensioactivos no iónicos particularmente adecuados además alquilfenolpoliglicoléter (APEO), ésteres de ácido graso de sorbitano (etoxilados) (sorbitanos), alquilpoliglucósidos (APG), glucamidas de ácido graso, etoxilatos de ácido graso, óxidos de amina, polímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, éster de ácido graso de poliglicerol y/o alcanolamidas de ácido graso. Más adelante se describen todavía otros tensioactivos no iónicos adecuados. Se prefieren en particular tensioactivos no iónicos a base de azúcar, tales como en particular APG.

Según otra forma de realización preferente de la invención, el agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención comprende enzimas, preferentemente amilasa, pectinasa, carboanhidrasa, tanasa, lipasa, mananasa, proteasa y/o celulasa, ventajosamente en cantidades del 0,0001 - 5 % en peso en relación con todo el agente. Una cantidad mínima adecuada se puede encontrar también en el 0,001 % en peso o el 0,01 % en peso en relación con todo el agente. Más adelante se describen todavía con más detalle enzimas que se pueden emplear de forma preferente.

Además, se prefiere muy particularmente que el agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención contenga un sistema de soporte, preferentemente un sistema de soporte que contiene zeolita, que comprende preferentemente zeolita en cantidades > 5 % en peso, aún más ventajosamente > 10 % en peso, más ventajosamente > 15 % en peso, en particular \geq 20 % en peso, el % en peso en relación con todo el agente. Un límite superior razonable de zeolita se puede encontrar, por ejemplo, en el 60 % en peso, el 50 % en peso o el 40 % en peso en relación con todo el agente. Esto se corresponde con una forma de realización preferente de la invención.

En el sentido de la invención, la expresión "sistema de soporte" comprende también aquellos "sistemas" que están compuestos de solo un único soporte tal como, por ejemplo, zeolita. Pero se prefiere emplear al menos 2 sustancias con efecto de soporte, por ejemplo, zeolita en combinación con carbonato de sodio o similares.

Igualmente se prefiere en particular cuando el agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención contiene un sistema de soporte soluble, que comprende preferentemente carbonato de sodio, silicato, citrato y/o policarboxilatos, ventajosamente en cantidades del 0,1-50 % en peso en relación con todo el agente. Esto se corresponde con una forma de realización preferente de la invención. Si está contenido un sistema de soporte soluble de este tipo, entonces desde luego puede ser preferente que estén contenidas solo reducidas cantidades de soporte insoluble, tal como en particular zeolita, por ejemplo, < 5 % en peso al 0,1 % en peso, en particular que en un caso de este tipo no esté contenido ningún soporte insoluble en absoluto.

Igualmente es posible que el agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención contenga un sistema de soporte que contiene fosfatos, estando contenido en un caso de este tipo fosfato preferentemente en cantidades del 1-40 % en peso, en particular del 5-30 % en peso en relación con todo el agente. Según otra forma de realización preferente, sin embargo, el agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención está exento de fosfatos.

Más adelante se describen con aún más detalle los soportes o sistemas de soporte que se pueden emplear preferentemente.

Los agentes de lavado o limpieza de acuerdo con la invención preferentes presentan un pH > 7,5, medido en una solución al 5 % del agente en agua a 20 °C.

Los agentes de lavado o limpieza de acuerdo con la invención, tal como ya se ha mostrado, pueden contener en particular sustancias de soporte y tensioactivos con actividad superficial, pero además también blanqueadores, activadores del blanqueo, disolventes orgánicos miscibles con agua, enzimas, secuestrantes, electrolitos, reguladores del pH y otros coadyuvantes, tales como agentes de aclaramiento óptico, agentes fluorescentes, inhibidores del agrisado, agentes de prevención del encogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, conservantes, inhibidores de la corrosión, antiestáticos, amargantes, coadyuvantes de planchado, agentes de fobización e

impregnación, agentes de resistencia a hinchamiento y deslizamiento, sales de carga neutras así como absorbedores de UV, reguladores de espuma así como colorantes y sustancias olorosas.

Los ingredientes que se han mencionado anteriormente ahora en parte se describen con mayor detalle.

5 Los agentes de lavado o limpieza de acuerdo con la invención contienen preferentemente, tal como ya se ha descrito, un tensioactivo o incluso varios tensioactivos, considerándose en particular tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y sus mezclas, pero también tensioactivos catiónicos, zwitteriónicos y anfóteros.

10 Ya se han mencionado los tensioactivos no iónicos que se pueden emplear. Los tensioactivos no iónicos adecuados son, en particular, alquilglucósidos y productos de etoxilación y/o propoxilación de alquilglucósidos o alcoholes lineales o ramificados con, respectivamente, de 12 a 18 átomos de C en la parte de alquilo y de 3 a 20, preferentemente de 4 a 10 grupos alquiléter. Además se pueden usar los correspondientes productos de etoxilación y/o propoxilación de N-alquil-aminas, dioles vecinales, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos que, en
15 relación con la parte de alquilo, se corresponden con los derivados de alcohol de cadena larga mencionados, así como de alquilfenoles con 5 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

Como tensioactivos no iónicos se emplean, preferentemente, alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios, con, preferentemente, 8 a 18 átomos de C y como promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol opcionalmente, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente tener ramificación de metilo en posición 2 o puede contener restos lineales y con ramificación de metilo mezclados, tal como aparecen habitualmente en restos oxoalcohol. Sin embargo, en particular se prefieren etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol graso de coco, palma, sebo u oleílico y como promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, alcoholes C₁₂-C₁₄ con 3 OE o 4 OE, alcoholes C₉-C₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃-C₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C₁₂-C₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol C₁₂-C₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂-C₁₈ con 7 OE. Los grados indicados de etoxilación representan valores medios estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos estrechada (etoxilatos de intervalo estrecho, NRE).
20 Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 OE. Es un ejemplo de esto los alcoholes grasos (de sebo) con 14 OE, 16 OE, 20 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. En particular en agentes para el empleo en procedimientos a máquina se pueden emplear compuestos que son de forma habitual extremadamente pobres en espuma. A esto pertenecen, preferentemente, alquilpolietilenglicol-polipropilenglicoléter C₁₂-C₁₈ con, respectivamente, hasta 8 moles de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno en la molécula.
25 Pero se pueden usar también otros tensioactivos no iónicos que es sabido que son pobres en espuma, tales como, por ejemplo, alquilpolietilenglicol-polibutilenglicoléter C₁₂-C₁₈ con, respectivamente, hasta 8 moles de unidades de óxido de etileno y óxido de butileno en la molécula así como éteres mixtos de alquilpolialquilenglicol cerrados con grupo terminal. Son particularmente preferentes también los alcoholes alcoxilados que contienen grupos hidroxilo, tal como están descritos en la solicitud de patente europea EP 0 300 305, los denominados hidroxíteres mixtos. A los tensioactivos no iónicos pertenecen también alquilglucósidos de la fórmula general RO(G)_x en la que R representa un resto alifático primario de cadena lineal o con ramificación de metilo, en particular ramificación de metilo en posición 2, con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G representa una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x que indica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos es un número discrecional –que como variable a determinar analíticamente puede adoptar también valores fraccionados– entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en 1,2 a 1,4. También son adecuadas amidas de polihidroxiácido graso de fórmula (III) en la que R¹CO representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R² representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo.
30
35
40
45



Preferentemente se derivan las amidas de polihidroxiácido graso de azúcares reductores con 5 o 6 átomos de carbono, en particular de la glucosa. Al grupo de las amidas de polihidroxiácido graso pertenecen también compuestos de fórmula (IV),



en la que R³ representa un resto alquilo o alquileo lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R⁴ representa un resto alquileo lineal, ramificado o cíclico o un resto arileno con 2 a 8 átomos de carbono y R⁵ representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferidos restos alquilo C₁-C₄ o fenilo y [Z] representa un resto polihidroxi-alquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de este resto. [Z] se obtiene también aquí, preferentemente, mediante aminación reductora de un azúcar, tal como glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con *N*-alcoxi o *N*-ariloxi se pueden convertir entonces, por ejemplo, mediante reacción con ésteres de metilo de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador hasta dar las amidas de polihidroxiácido graso deseadas. Otra clase de tensioactivos no iónicos que se pueden emplear de forma preferente, que se pueden emplear como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, en particular junto con alcoholes grasos alcoxilados y/o alquilglucósidos, son ésteres de alquilo de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular ésteres de metilo de ácido graso. También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de *N*-alquilo de coco-*N,N*-dimetilamina y óxido de *N*-alquilo de sebo-*N,N*-dihidroxietilamina y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos preferentemente no asciende a más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de esto.

Ya se han mencionado los tensioactivos aniónicos que se pueden emplear preferentemente. Como tensioactivos aniónicos se emplean, preferentemente, aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se consideran, a este respecto, preferentemente sulfonatos de alquil-C₉-C₁₃-benceno, sulfonatos de olefina, es decir, mezclas de sulfonatos de alquen- e hidroxialcano así como disulfonatos, tal como se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas C₁₂-C₁₈ con doble enlace en posición terminal o interna mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso e hidrólisis alcalina o ácida posterior de los productos de la sulfonación. También son adecuados sulfonatos de alcano que se obtienen a partir de alcanos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, mediante sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. También son adecuados los ésteres de α -sulfoácidos grasos (sulfonatos de éster), por ejemplo, los ésteres de metilo α -sulfonados de los ácidos grasos de coco, palmiste o sebo hidrogenados.

Son otros tensioactivos aniónicos adecuados los ésteres de glicerina de ácido graso sulfatados. Por ésteres de glicerina de ácido graso se ha de entender los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen durante la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 a 3 moles de ácido graso o durante la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerina. A este respecto, son ésteres de glicerina de ácido graso sulfatados preferentes los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, del ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales de metal alcalino y, en particular, de sodio de los semiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes C₁₀-C₂₀ y de los semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además se prefieren sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud de cadena mencionada que contienen un resto alquilo sintético de cadena lineal preparado con base petroquímica, que poseen un comportamiento de degradación análogo a los compuestos adecuados a base de materias primas de química de grasas. Por interés de la técnica de lavado se prefieren los sulfatos de alquilo C₁₂-C₁₆ y los sulfatos de alquilo C₁₂-C₁₅ así como sulfatos de alquilo C₁₄-C₁₅. También son tensioactivos aniónicos adecuados los sulfatos de 2,3-alquilo que se pueden obtener como productos comerciales de la Shell Oil Company con el nombre DAN[®].

También los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C₇-C₂₁ de cadena lineal o ramificados etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como alcoholes C₉-C₁₁ con ramificación de 2-metilo con, en promedio, 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ con 1 a 4 OE son adecuados. Se emplean opcionalmente en agentes de limpieza a causa de su elevado comportamiento de formación de espuma solo en cantidades relativamente limitadas, por ejemplo, en cantidades del 1 al 5 % en peso.

También son otros tensioactivos aniónicos adecuados las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico, y los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y, en particular, alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos alcohol graso C₈₋₁₈ o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos particularmente preferidos contienen un resto alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados que, considerados en sí, representan tensioactivos no iónicos (descripción véase más adelante). A este respecto se prefieren en particular, a su vez, sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con una distribución de homólogos estrechada. Asimismo también es posible emplear ácido alqu(en)ilsuccínico con, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.

Son tensioactivos aniónicos particularmente preferidos los jabones. Son adecuados jabones de ácido graso saturados e insaturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúxico (hidrogenado) y ácido behénico así como, en particular, mezclas de jabones derivados de ácidos

grasos naturales, por ejemplo, ácidos grasos de coco, palmiste, oliva o sebo. Los tensioactivos aniónicos incluyendo los jabones pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio así como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Preferentemente, los tensioactivos aniónicos están presentes en forma de sus sales de sodio o potasio, en particular en forma de las sales de sodio.

El agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención puede contener preferentemente tensioactivo catiónico, en particular compuestos de amonio cuaternario tales como compuestos de monoalqu(en)iltrimetilamonio, compuestos de dialqu(en)ildimetilamonio, mono-, di- o triésteres de ácidos grasos con alcanolaminas. Son particularmente preferentes los compuestos de amonio cuaternario alquilados, de los cuales al menos una cadena de alquilo está interrumpida por un grupo éster y/o grupo amido. Se prefiere muy en particular metosulfato de N-metil-N-(2-hidroxiethyl)-N,N-(diseboaciloxietil)amonio o metosulfato de bis-(palmitoiloxietil)-hidroxiethyl-metil-amonio.

Un agente de lavado o limpieza de acuerdo con la invención puede contener, preferentemente, al menos un soporte soluble en agua y/o insoluble en agua, orgánico y/o inorgánico. A las sustancias de soporte orgánicas solubles en agua pertenecen ácidos policarboxílicos, en particular ácido cítrico y azúcares ácidos, ácidos aminopolicarboxílicos monoméricos y poliméricos, en particular ácido metilglicindiacético, ácido nitrilotriacético y ácido etilendiamintetraacético, así como ácido poliaspártico, ácidos polifosfónicos, en particular ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido etilendiamintetraquis(metilenfosfónico) y ácido 1-hidroxi-1,1-difosfónico, compuestos hidroxipoliméricos tales como dextrina así como ácidos (poli-)carboxílicos poliméricos, en particular los policarboxilatos obtenibles mediante oxidación de polisacáridos o dextrinas, ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y polímeros mixtos de los mismos que pueden contener también pequeñas partes de sustancias polimerizables sin funcionalidad de ácido carboxílico introducidas mediante polimerización. La masa molecular relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se encuentra, generalmente, entre 3 000 y 200 000, la de los copolímeros entre 2 000 y 200 000, preferentemente de 30 000 a 120 000, respectivamente en relación con el ácido libre. Un copolímero particularmente preferido de ácido acrílico-ácido maleico presenta una masa molecular relativa de 30 000 a 100 000. Son productos disponibles en el mercado, por ejemplo, Sokalan® CP 5, CP 10 y PA 30 de la empresa BASF. Son compuestos adecuados, aunque menos preferentes, de esta clase los copolímeros del ácido acrílico o ácido metacrílico con éteres de vinilo, tales como vinilmetiléteres, viniléster, etileno, propileno y estireno, en los que la parte del ácido asciende al menos al 50 % en peso. Como sustancias de soporte orgánicas solubles en agua se pueden emplear también terpolímeros que, como monómeros, contienen dos ácidos insaturados y/o sus sales y como tercer monómero, alcohol vinílico y/o un alcohol vinílico esterificado o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico C₃-C₄, en particular de ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈, prefiriéndose en particular ácido maleico, y/o un derivado de un ácido alquilsulfónico que está sustituido en posición 2 con un resto alquilo o arilo. Generalmente, tales polímeros presentan una masa molecular relativa entre 1 000 y 200 000. Otros copolímeros preferidos son aquellos que como monómeros presentan preferentemente acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acetato de vinilo. Las sustancias de soporte orgánicas pueden emplearse también en forma de soluciones acuosas, preferentemente en forma de soluciones acuosas del 30 al 50 por ciento en peso. Todos los ácidos mencionados se emplean por norma general en forma de sus sales solubles en agua, en particular sus sales de metal alcalino. Tales sustancias de soporte orgánicas se pueden emplear de acuerdo con una forma de realización preferente de la invención y pueden estar contenidas en caso deseado en cantidades, por ejemplo, de hasta el 40 % en peso, en particular hasta el 25 % en peso y preferentemente del 1 % en peso al 8 % en peso, el % en peso en relación con todo el agente de lavado o limpieza.

Como materiales de soporte inorgánicos solubles en agua se consideran en particular silicatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino y fosfatos de metal alcalino que pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio o potasio alcalinas, neutras o ácidas. Son ejemplos de esto fosfato trisódico, difosfato tetrasódico, hidrogenodifosfato disódico, trifosfato pentasódico, el denominado hexametáfosfato sódico, fosfato trisódico oligomérico con grados de oligomerización de 5 a 1000, en particular de 5 a 50, así como las correspondientes sales de potasio o mezclas de sales de sodio y potasio.

Como materiales de soporte inorgánicos insolubles en agua, dispersables en agua se pueden emplear en particular aluminosilicatos de metal alcalino cristalinos o amorfos en cantidades de hasta el 50 % en peso, preferentemente no más del 40 % en peso, el % en peso en relación con todo el agente de lavado o limpieza. Entre estos se prefieren los aluminosilicatos de sodio cristalinos con calidad de agente de lavado, en particular zeolita A, P y dado el caso X, en solitario o mezclas, por ejemplo en forma de un co-cristalizado de las zeolitas A y X (Vegobond® AX, un producto comercial de Condea Augusta S.p.A.). Las cantidades próximas al límite superior mencionado se emplean preferentemente en agentes sólidos con forma de partículas. Los aluminosilicatos adecuados en particular no presentan partículas con un tamaño de grano por encima de 30 µm y preferentemente están compuestos en al menos el 80 % en peso de partículas con un tamaño menor de 10 µm. Los sustitutos adecuados o sustitutos parciales del aluminosilicato mencionado son silicatos de metal alcalino cristalinos que pueden estar presentes en solitario o en mezcla con silicatos amorfos. Los silicatos de metal alcalino que se pueden utilizar en los agentes de acuerdo con la invención como ayudantes presentan, preferentemente, una proporción molar de óxido de metal alcalino a SiO₂ por debajo de 0,95, en particular de 1:1,1 a 1:12, y pueden estar presentes en forma amorfa o cristalina. Son silicatos de metal alcalino preferidos los silicatos de sodio, en particular los silicatos de sodio amorfos,

con una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Como silicatos cristalinos que pueden estar presentes en solitario o en mezcla con silicatos amorfos se emplean preferentemente filosilicatos cristalinos con la fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en la que x , el denominado módulo, es un número de 1,9 a 22, en particular de 1,9 a 4 e y un número de 0 a 33 y siendo valores preferentes para x 2, 3 o 4. Los filosilicatos cristalinos preferentes son aquellos en los que x adopta los valores 2 o 3 en la fórmula general mencionada. En particular se prefieren tanto β - como δ -disilicatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). También se pueden emplear en agentes de acuerdo con la invención silicatos de metal alcalino cristalinos prácticamente sin agua preparados a partir de silicatos de metal alcalino amorfos de la fórmula general que se ha mencionado anteriormente, en la que x significa un número de 1,9 a 2,1. En otra forma de realización preferente de agentes de acuerdo con la invención se emplea un filosilicato de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, tal como se puede producir a partir de arena y carbonato de sodio. Se emplean silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5 en otra forma de realización preferente de agentes de acuerdo con la invención. Los silicatos de tipo hoja cristalinos de la Fórmula (I) indicada anteriormente se comercializan por la empresa Clariant GmbH con el nombre comercial Na-SKS, por ejemplo Na-SKS-1, ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kenyaíta), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, magadiíta), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, makatita). De los mismos son adecuados sobre todo Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kanemita), Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), pero en particular Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). En una configuración preferente de agentes de acuerdo con la invención se emplea un compuesto granular de filosilicato cristalino y citrato, de filosilicato cristalino y ácido policarboxílico (co)polimérico que se ha mencionado anteriormente o de silicato de metal alcalino y carbonato de metal alcalino como está disponible en el mercado, por ejemplo, con el nombre Nabion® 15. Las sustancias de soporte pueden estar contenidas en los agentes de lavado o limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades de hasta el 75 % en peso, en particular del 5 % en peso al 50, el % en peso en relación con todo el agente. Como blanqueadores adecuados para el empleo en agentes de lavado o limpieza de acuerdo con la invención se consideran, por ejemplo, compuestos de peróxido tales como, en particular, perácidos orgánicos o sales perácidas de ácidos orgánicos, tales como ácido ftalimidopercaproico, ácido perbenzoico o sales del diácido diperdodecanoico, peróxido de hidrógeno y sales inorgánicas que ceden peróxido de hidrógeno en las condiciones de lavado a las que pertenecen perborato, percarbonato, persilicato y/o persulfato tal como caroato. Siempre que se deban emplear compuestos de peróxido sólidos, los mismos se pueden usar en forma de polvos o granulados que también pueden estar envueltos de forma en principio conocida. En caso de que un agente de acuerdo con la invención contenga compuestos de peróxido, los mismos están presentes en cantidades de, preferentemente, hasta el 50 % en peso, en particular del 5 % en peso al 30 % en peso. La adición de reducidas cantidades de estabilizantes conocidos de blanqueador tal como, por ejemplo, de fosfonatos, boratos o metaboratos y metasilicatos así como sales de magnesio tales como sulfato de magnesio puede ser apropiada.

Como activadores de blanqueo se pueden emplear compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan lugar a ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con, preferentemente, 1 a 10 átomos de C, en particular 2 a 4 átomos de C y/o, dado el caso, ácido perbenzoico sustituido. Son adecuadas sustancias que llevan grupos *O*- y/o *N*-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo dado el caso sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletildiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), *N*-acilimididas, en particular *N*-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular *n*-nonanoil- o isononanoiloxi-bencenosulfonato (*n*- o *iso*-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxílicos acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y enoléster así como sorbitol acetilado y manitol o sus mezclas descritas (SORMAN), derivados de azúcar acilados, en particular pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como glucamina acetilada dado el caso *N*-alquilada y gluconolactona y/o lactamas *N*-aciladas, por ejemplo *N*-benzoil caprolactama. Los acilacetales sustituidos de forma hidrófila y las acilactamas se emplean también de forma preferente. Se pueden emplear también combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Tales activadores de blanqueo pueden estar contenidos, en particular con presencia de los blanqueadores que proporcionan peróxido de hidrógeno que se han mencionado anteriormente, en el intervalo de cantidades habitual, preferentemente en cantidades del 0,5 % en peso al 10 % en peso, en particular del 1 % en peso al 8 % en peso, en relación con todo el agente, pero preferentemente están ausentes por completo con empleo de ácido percarboxílico como único blanqueador.

Como enzimas que se pueden usar en los agentes de lavado o limpieza de acuerdo con la invención se consideran sobre todo aquellas de la clase de las amilasas, proteasas, lipasas, cutinasas, pululanases, hemicelulasas, celulasas, oxidasas, lacasas, pectinasas, carboanhidasas, mananasas, tanasas y peroxidases así como sus mezclas. Son particularmente adecuados principios activos enzimáticos obtenidos de hongos o bacterias, tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lentus*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas cepacia* o *Coprinus cinereus*. Las enzimas pueden estar adsorbidas a sustancias de soporte y/o incluidas en sustancias de envuelta para protegerlas frente a una inactivación prematura. Pueden estar contenidas en los agentes de lavado o limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades de hasta el 5 % en peso, en particular del 0,01 % en peso al 4 % en peso. En caso de que el agente de acuerdo con la invención contenga proteasa, presenta preferentemente una actividad proteolítica en el intervalo de aproximadamente 100 PE/g a aproximadamente 10 000 PE/g, en particular de 300

PE/g a 8000 PE/g. En caso de que se haya de emplear varias enzimas en el agente de acuerdo con la invención, esto se puede llevar a cabo mediante inclusión de las dos o varias enzimas separadas o confeccionadas de forma conocida por separado o por dos o varias enzimas confeccionadas conjuntamente en un granulado.

5 Para el ajuste de un valor de pH deseado que no resulta por sí mismo debido a la mezcla de los restantes componentes, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener ácidos compatibles con el sistema y el medio ambiente, en particular ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, pero también ácidos minerales, en particular ácido sulfúrico o bases, en particular hidróxidos de amonio o de metal alcalino. Tales reguladores del pH pueden estar contenidos
10 opcionalmente en los agentes de acuerdo con la invención en cantidades de, por ejemplo, preferentemente no más del 20 % en peso, en particular del 1,2 % en peso al 17 % en peso. Igualmente se pueden emplear, por ejemplo, sustancias alcalinas tales como, por ejemplo, NaOH.

15 Para mejorar el aspecto estético de los agentes de lavado o limpieza se pueden teñir con colorantes adecuados. Los colorantes preferentes, cuya selección no plantea ningún tipo de dificultad para el experto, poseen una elevada estabilidad en almacenamiento e insensibilidad frente a los restantes ingredientes de los agentes de lavado o limpieza y frente a luz así como ninguna afinidad marcada por fibras textiles, para no teñir las mismas.

20 Como aceites perfumados se pueden usar, por ejemplo, compuestos individuales de sustancia olorosa, por ejemplo, los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Son compuestos de sustancias olorosas del tipo de los ésteres, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de *p-terc*-butilciclohexilo, acetato de linalilo, carbinilacetato de dimetilbencilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. A los éteres pertenecen, por ejemplo, éter de benciletilo, a los aldehídos, por ejemplo, los
25 alcanales lineales con 8-18 átomos de C, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal, a las cetonas, por ejemplo, las jononas, isometilionona y metil-cedrilocetona, a los alcoholes anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, alcohol feniletílico y terpineol, a los hidrocarburos pertenecen principalmente los terpenos y bálsamos. Sin embargo, se usan preferentemente mezclas de distintas sustancias olorosas que generan conjuntamente una nota de olor agradable.

30 Son polímeros repelentes de suciedad que se pueden emplear, que se denominan también "agentes antirredeposición", por ejemplo, éteres de celulosa no iónicos tales como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una parte de grupos metoxi del 15 al 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo del 1 al 15 % en peso, respectivamente en relación con el éter de celulosa no iónico así como los polímeros conocidos por el estado de la técnica del ácido ftálico y/o ácido tereftálico o de sus derivados, en particular polímeros de etilentereftalatos y/o
35 teleftalatos de polietilen- y/o polipropilenglicol o derivados modificados de forma aniónica y/o no iónica de los mismos. Los derivados adecuados comprenden los derivados sulfonados de los polímeros de ácido ftálico y ácido tereftálico.

40 Los agentes de aclaramiento óptico (los denominados "blanqueadores ópticos") se pueden añadir a los agentes de lavado o limpieza para eliminar agrisados y amarilleamientos de las formaciones planas textiles tratadas. Estas sustancias se fijan sobre la fibra y causan una iluminación y efecto de blanqueo simulado al transformar la radiación ultravioleta invisible en luz visible de mayor longitud de onda, irradiándose la luz ultravioleta absorbida de la luz solar como fluorescencia débilmente azulada y resultando con el tono amarillo de la ropa agrisada o amarilleada un
45 blanco puro. Los compuestos adecuados proceden, por ejemplo, de las clases de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico (ácidos flavónicos), 4,4'-diestirilbifenileno, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolininas, imidas de ácido naftalénico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol así como los derivados de pireno sustituidos por heterociclos. Los agentes de aclaramiento óptico se emplean por ejemplo habitualmente de forma opcional en cantidades entre el 0 % y el 0,3 % en peso con respecto al
50 agente terminado.

Para evitar la descomposición catalizada por metales pesados de determinados ingredientes de agente de lavado, se pueden emplear sustancias que complejan metales pesados. Son complejantes adecuados de metales pesados, por ejemplo, las sales de metal alcalino del ácido etilendiamintetraacético (EDTA) o del ácido nitrilotriacético (NTA) así como sales de metal alcalino de polielectrolitos aniónicos tales como polimaleatos y polisulfonatos.
55

Una clase preferida de complejantes son los fosfonatos que están contenidos de forma opcional en agentes de lavado o limpieza preferentes en cantidades por ejemplo del 0,01 al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 2 % en peso y en particular del 0,03 al 1,5 % en peso. A estos compuestos preferidos pertenecen, en particular,
60 organofosfonatos tales como, por ejemplo, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP), ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), ácido dietilentriamin-penta-(metilenfosfónico) (DTPMP o DETPMP) así como ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBS-AM), que se emplean la mayoría de las veces en forma de sus sales de amonio o de metal alcalino.

65 Los agentes de lavado o limpieza pueden contener adicionalmente por ejemplo todavía sales de carga neutras, tales como sulfato de sodio.

Un agente de lavado multiuso en forma de polvo de acuerdo con la invención preferente puede contener, preferentemente, por ejemplo componentes que están seleccionados entre los siguientes:

- 5 - tensioactivos aniónicos tales como, por ejemplo, alquilbencenosulfonato, alquilsulfato, en cantidades de por ejemplo el 0-40 % en peso, ventajosamente el 5-30 % en peso, preferentemente el 8-20 % en peso,
- tensioactivos no iónicos tales como, por ejemplo, poliglicoléter de alcohol graso, alquilpoliglucósido, glucamida de ácido graso, en cantidades de por ejemplo el 0-30 % en peso, ventajosamente el 0,1-20 % en peso, preferentemente el 2-15 % en peso, en particular el 6-11 % en peso,
- 10 - sustancias ayudantes, tales como, por ejemplo, zeolita, policarboxilato, citrato sódico, en cantidades de, por ejemplo, el 0-70 % en peso, ventajosamente el 5-60 % en peso, preferentemente el 10-55 % en peso, en particular el 15-40 % en peso,
- sustancias alcalinas tales como, por ejemplo, carbonato de sodio, en cantidades de, por ejemplo, el 0-35 % en peso, ventajosamente el 1-30 % en peso, preferentemente el 2-25 % en peso, en particular el 5-20 % en peso,
- 15 - blanqueadores tales como, por ejemplo, perborato de sodio, percarbonato de sodio, en cantidades de, por ejemplo, el 0-30 % en peso, ventajosamente el 5-25 % en peso, preferentemente el 10-20 % en peso,
- opcionalmente inhibidores de la corrosión tales como, por ejemplo, silicato de sodio,
- estabilizantes, por ejemplo, fosfonatos, ventajosamente en el 0-1 % en peso,
- inhibidor de espuma, por ejemplo, jabón, aceites de silicona, parafinas ventajosamente en el 0-4 % en peso, preferentemente el 0,2-3 % en peso, en particular el 1-1 % en peso,
- 20 - enzimas, por ejemplo, proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, ventajosamente en el 0-2 % en peso, preferentemente el 0,2-1 % en peso, en particular el 0,3-0,8 % en peso,
- inhibidor de agrisado, por ejemplo, carboximetilcelulosa, ventajosamente el 0-1 % en peso,
- inhibidor de decoloración, por ejemplo, derivados de polivinilpirrolidona, ventajosamente el 0-2 % en peso,
- agente de ajuste, por ejemplo, sulfato de sodio, ventajosamente el 0-20 % en peso,
- 25 - opcionalmente agentes de aclaramiento óptico, por ejemplo, derivado de estilbena, derivado de bifenilo, ventajosamente en el 0,01-0,3 % en peso, en particular el 0,1-0,4 % en peso,
- opcionalmente sustancias olorosas,
- opcionalmente agua
- opcionalmente jabón
- 30 - opcionalmente activadores de blanqueo
- opcionalmente derivados de celulosa
- opcionalmente repelentes de suciedad,

el % en peso respectivamente en relación con todo el agente.

35

Ejemplos:

Las composiciones A (formulación comparativa) y B (formulación de acuerdo con la invención) se prepararon en un procedimiento convencional de secado por pulverización.

		A	B
Sal sódica de CMC	% en peso	1	1
Fosfonato	% en peso	1	1
Carbonato de sodio	% en peso	14,5	10
LAS	% en peso	10	10
Silicato de sodio (Módulo Na ₂ O : SiO ₂ de 1 : 2)	% en peso	5,5	10
Sulfato de sodio	% en peso	56	56
Homopolímero de poliacrilato	% en peso	2	2
Jabón	% en peso	1	1
Agua	% en peso	5	5
Resto	% en peso	4	4
Suma	% en peso	100	100
Densidad aparente		510 g/l	410 g/l

40

El producto comparativo A mostró frente al producto de acuerdo con la invención B una estabilidad de grano claramente peor, que se manifestaba, por ejemplo, en que la densidad aparente del producto A en caso de sollicitación mecánica adicional aumentaba claramente a valores muy por encima de 600 g/l, lo que no era el caso con el producto B.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Producto de secado por pulverización, que comprende silicato o silicatos, tensioactivo o tensioactivos, material de soporte, conteniendo el producto de secado por pulverización
- 10 a) ≤ 5 % en peso de copolímeros de policarboxilato solubles en agua, en particular copolímeros a base de ácido acrílico y ácido maleico
b) > 7 % en peso de silicatos,
c) < 15 % en peso de tensioactivo aniónico,
- así como del 0,01 al 5 % en peso de homopolímeros de policarboxilato solubles en agua, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización.
- 15 2. Producto de secado por pulverización de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que contiene del 0,01 % en peso a ≤ 3 % en peso, preferentemente ≤ 1 % en peso, ventajosamente $\leq 0,5$ % en peso y en particular ningún copolímero de policarboxilato soluble en agua en absoluto, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización.
- 20 3. Producto de secado por pulverización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que contiene el 8-30 % en peso, preferentemente el 8-25 % en peso, en particular el 8-15 % en peso de silicato o silicatos, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización.
- 25 4. Producto de secado por pulverización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que como silicato está contenido silicato soluble.
- 30 5. Producto de secado por pulverización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que contiene tensioactivo aniónico, que comprende ventajosamente alquilbencenosulfonato, ventajosamente en cantidades del 0,01-14 % en peso, de forma más ventajosa del 3-13 % en peso, en particular en cantidades del 5-12 % en peso, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización.
- 35 6. Producto de secado por pulverización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que contiene homopolímeros de policarboxilato solubles en agua, en particular homopolímeros a base de ácido acrílico, en cantidades del 0,01 % a < 3 % en peso, preferentemente en cantidades del 0,01 % en peso a menos del 1 % en peso, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización.
- 40 7. Producto de secado por pulverización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por que el material de soporte está seleccionado entre carbonatos, sulfatos, zeolita, tripolifosfato y/o cloruros.
- 45 8. Producto de secado por pulverización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que el contenido de material de soporte es del 5-90 % en peso, preferentemente > 50 % en peso, en particular > 60 % en peso, el % en peso en relación con todo el producto de secado por pulverización.
9. Producto de secado por pulverización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por que contiene complejantes, en particular fosfonatos.
- 50 10. Producto de secado por pulverización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-9, caracterizado por que contiene éter de celulosa y/o sus sales, en particular carboximetilcelulosa.
11. Producto de secado por pulverización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-10, caracterizado por que presenta un peso aparente de ≤ 500 g/l, en particular un peso aparente en el intervalo de 400-500 g/l.
12. Agente de lavado o limpieza que contiene un producto de secado por pulverización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-11.